

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008449 A1

- (51) 国際特許分類: G11B 7/24, 7/26 135-8312 東京都江東区毛利2丁目10番18号セーラー万年筆株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008772
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-200850 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シーアイ化成株式会社 (C.I. KASEI COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒104-8321 東京都中央区京橋1丁目18番1号 Tokyo (JP). セーラー万年筆株式会社 (THE SAILOR PEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒135-8312 東京都江東区毛利2丁目10番18号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎田 義勝 (MA-SUDA, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒104-8321 東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内 Tokyo (JP). 上田 幸男 (UEDA, Yukio) [JP/JP]; 〒104-8321 東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内 Tokyo (JP). 荻沼 英司 (HISH-INUMA, Eiji) [JP/JP]; 〒135-8312 東京都江東区毛利2丁目10番18号 セーラー万年筆株式会社内 Tokyo (JP). 嶋田 直樹 (SHIMADA, Naoki) [JP/JP]; 〒
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PI, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL RECORDING MEDIUM, LIGHT-TRANSMITTING PROTECTIVE SHEET USED FOR SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING THEM

(54) 発明の名称: 光学記録媒体、これに使用される光透過性保護シートおよびそれらの製造方法

(57) Abstract: A light-transmitting protective sheet is a cured sheet of radiation-curing coating. The optical recording medium comprises an optical recording layer formed at least on one side of a substrate, an adhesive layer formed on the optical recording layer, and a light-transmitting protective layer formed on the adhesive layer. The light-transmitting protective layer is a layer formed by bonding a light-transmitting protective sheet of the invention to the optical recording layer with the adhesive layer interposed between them. This light-transmitting protective sheet is excellent in optical characteristics such as the thickness precision, birefringence, and light transmittance and free of residual solvent. An optical recording medium comprising such a light-transmitting protective sheet is excellent in optical characteristics and can have a large storage capacity. The optical recording medium comprising such a light-transmitting protective sheet can be manufactured at low cost and with good productivity.

(57) 要約: 本発明の光透過性保護シートは、放射線硬化塗料をシート状に硬化させたものである。また、本発明の光学記録媒体は、基板の少なくとも片面に形成された光学記録層と、光学記録層上に設けられた接着剤層と、接着剤層上に設けられた光透過性保護層とを有し、光透過性保護層が、本発明の光透過性保護シートを、接着剤層を介して光学記録層に貼り合わせることによって形成された層である。このような光透過性保護シートは、厚さ精度、複屈折、光線透過率等の光学特性に優れ、残留溶剤がない。また、このような光透過性保護シートを用いた光学記録媒体は、光学特性に優れ、大容量化が可能である。また、このような光透過性保護シートを用いることによって本発明の光学記録媒体を低コストで生産性よく製造できる。

WO 2004/008449 A1

1

明 細 書

光学記録媒体、これに使用される光透過性保護シートおよびそれらの製造方法

技術分野

本発明は、情報を光学的に記録する光学記録層を有する光学記録媒体、これに使用される光透過性保護シートおよびそれらの製造方法に関する。

背景技術

近年、情報記録の分野においては、光学情報記録方式に関する研究が各所で進められている。この光学情報記録方式は、非接触で記録・再生が行えること、再生専用型、追記型、書換可能型のそれぞれのメモリ形態に対応できるなどの数々の利点を有し、安価な大容量ファイルの実現を可能とする方式として産業用から民生用まで幅広い用途が考えられている。

各種光学情報記録方式用の光学記録媒体の大容量化は、主に、光学情報記録方式に用いる光源となるレーザーの短波長化と、高開口率のレンズを採用することにより、焦点面でのスポットサイズを小さくすることで達成してきた。

例えば、従来の光学記録媒体であるコンパクトディスク（CD）では、レーザー波長が780nm、レンズの開口率（NA）が0.45程度である。一方、デジタル多用途ディスク（DVD）は、レーザー波長を650nm、NAを0.6程度とすることで、CDの約7倍の大容量化を実現している。さらに現在提案されている次世代の光学記録媒体は、厚さ1.1mm程度のディスク基板の表面に光学記録層を形成し、その上に例えば0.1mm程度の光透過性保護層（カバー層）が形成されたものであり、レーザー波長を405nm、NAを0.85程度とすることで、さらにDVDの5倍程度の大容量化が図られている。

次世代の光学記録媒体は、例えば、ポリカーボネート系樹脂、環状オレフィン系樹脂などからなる厚さ1.1mm程度のディスク基板の少なくとも片面にグループとランドの凹凸面が形成され、該凹凸面にアルミニウム、銀、金などの反射膜、相変化型の有機あるいは無機の薄膜（相変化薄膜）などからなる光学記録層

が設けられ、さらに光学記録層の上層に、厚さ0.1mm程度の光透過性保護層が設けられた構造となっている。

この光学記録媒体は、光透過性保護層を通して光学記録層にレーザーを照射し、反射光を読み取るタイプの光学記録媒体であるため、光透過性保護層には、高度な厚さ精度（具体的には、±2%以下、好ましくは±1%以下）が要求されている。

光透過性保護層の形成方法としては、光学記録媒体の光学記録層上に、未硬化の液状の紫外線硬化樹脂をスピコートし、窒素雰囲気下で紫外線を照射して紫外線硬化樹脂を硬化させる方法が提案されている。しかしながら、この方法で厚さ0.1mm程度の光透過性保護層を形成した場合、中央部と外周部付近において膜厚に差が生じるため、均一な膜厚の光透過性保護層を得ることが困難であった。

そこで、あらかじめ熱可塑性樹脂をシート状に成形して光透過性保護シートとし、これを光学記録層に貼り合わせる方法が提案されている。

しかしながら、この光透過性保護シートを、押出法あるいはカレンダー法で製造した場合、厚さ方向の寸法精度が通常±5%程度、高価な精密装置を使用しても±3%程度であり、±2%以下、好ましくは±1%以下程度という目標を達成するのは困難であった。また、巻取方向に引っ張りながら製造するので、光透過性保護シートの複屈折が大きくなるという欠点もあった。

そこで、寸法精度の高い光透過性保護シートの製造方法として、熱可塑性樹脂を溶剤で溶解し、これを平坦な金型、基材、ベルト等の表面に流し、溶剤を蒸発させてシートとする流延法（キャスト法）が提案されている（特開2001-43566号公報、特開2002-74749号公報参照）。

この方法によれば、厚さ精度や複屈折を満足する光透過性保護シートを製造できるが、製造時の溶剤回収の問題や、製造したフィルムの残留溶剤によるディスクへの影響や、溶剤によるシート中の気泡の発生という問題があった。特に、光透過性保護シート中に気泡が存在すると、光線透過率が低下するという問題が起こる。また、これらの問題が発生しない程度に残留溶剤を減らして光透過性保護シートを製造しようとする、生産性が劣り、生産コストが極めて高くなるとい

う問題があった。

発明の開示

よって、本発明の目的は、厚さ精度、複屈折、光線透過率等の光学特性に優れ、残留溶剤のない光透過性保護シート、光学特性に優れ、大容量化の可能な光学記録媒体、およびこれらを低コストで生産性よく製造可能な製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明の光学記録媒体は、基板と、基板の少なくとも片面に形成された光学記録層と、光学記録層上に設けられた接着剤層と、接着剤層上に設けられた光透過性保護層とを有し、前記光透過性保護層が、放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、接着剤層を介して光学記録層に貼り合わせることによって形成された層であることを特徴とするものである。

ここで、前記接着剤層は、透明アクリル系樹脂粘着剤または放射線硬化樹脂系接着剤からなる層であることが望ましい。

また、前記光透過性保護シートは、接着剤層側にプライマー層を有することが望ましい。

また、前記プライマー層は、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料の乾燥塗膜であることが望ましい。

また、前記放射線硬化塗料は、重合性オリゴマーおよび重合性モノマーを含有するものであることが望ましい。

また、本発明の光学記録媒体の製造方法は、基板の少なくとも片面に光学記録層を形成する光学記録層形成工程と、光学記録層上に接着剤を供給する接着剤供給工程と、放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、接着剤の上に重ね、光学記録層に貼り合わせる貼合工程とを有することを特徴とする。

また、本発明の光学記録媒体の製造方法は、基板の少なくとも片面に光学記録層を形成する光学記録層形成工程と、放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、両面粘着シートを介して、光学記録層に貼り合わせる貼合工程とを有することを特徴とする。

また、本発明の光透過性保護シートは、放射線硬化塗料をシート状に硬化させたものであることを特徴とする。

ここで、本発明の光透過性保護シートは、片面に、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料の乾燥塗膜からなるプライマー層を有することが望ましい。

また、本発明の光透過性保護シートの製造方法は、剥離基材の表面に、放射線硬化塗料を塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程と、塗膜に放射線を照射し、塗膜を硬化させて光透過性保護シートとする硬化工程と、剥離基材から光透過性保護シートを剥離する剥離工程とを有することを特徴とする。

また、本発明の光透過性保護シートの製造方法は、剥離基材の表面に、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料を塗布し、塗膜を乾燥させてプライマー層を形成するプライマー層形成工程と、プライマー層上に、放射線硬化塗料を塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程と、塗膜に放射線を照射し、塗膜を硬化させて光透過性保護シートとする硬化工程と、剥離基材から光透過性保護シートを剥離する剥離工程とを有することを特徴とする。

。

本発明の光透過性保護シートは、厚さ精度、複屈折、光線透過率等の光学特性に優れ、残留溶剤もない。また、この光透過性保護シートを用いた本発明の光学記録媒体は、光学特性に優れ、大容量化が可能である。また、本発明の光透過性保護シートの製造方法によれば、本発明の光透過性保護シートを低コストで生産性よく製造できる。また、本発明の本発明の光学記録媒体の製造方法によれば、本発明の光学記録媒体を低コストで生産性よく製造できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

<光学記録媒体>

本発明の光学記録媒体は、基板と、基板の少なくとも片面に形成された光学記録層と、光学記録層上に設けられた接着剤層と、接着剤層上に設けられた光透過性保護層とを有するものである。

基板としては、例えば、ポリカーボネート系樹脂、環状オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂等からなるディスク基板が挙げられる。基板の厚さは、特に限定はされないが、通常、 $1.0 \sim 1.1$ mm程度である。基板には、通常、所定のトラックピッチでグルーブ部とランド部の凹凸面が形成されている。トラックピッチは、特に限定はされないが、通常、 $0.32 \mu\text{m}$ である。

光学記録層は、基板の凹凸面に形成される層である。光学記録層は、アルミニウム、銀、金などからなる反射膜、相変化型の有機あるいは無機の薄膜（相変化薄膜）などから構成されるものである。また、さらに誘電体保護膜を有していてもよい。

光学記録層は、基板の両面に形成されていてもよく、その場合には光透過性保護層も両面を被覆するように形成される。

接着剤層は、光透過性保護シートを光学記録層に接着するものである。接着剤層は、光透過性、長期安定性、低変色性の点で、透明アクリル系樹脂粘着剤または放射線硬化樹脂系接着剤からなる層が好ましい。

透明アクリル系樹脂粘着剤は、通常、両面粘着シート、両面粘着テープの形態で用いられる。このような透明アクリル系樹脂粘着剤としては、例えば、日東電工社製の光学フィルム固定用透明両面テープ「CS-9611」などが挙げられる。

放射線硬化型樹脂接着剤としては、例えば、紫外線硬化型樹脂系接着剤、電子線硬化型樹脂系接着剤などが挙げられる。紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂としては、例えば、後述の重合性オリゴマー、重合性モノマー等を含む放射線硬化型樹脂などが挙げられる。

放射線硬化型樹脂接着剤は、基板に薄く均一に広げるため低粘度、具体的にはB型粘度計で測定される硬化前の粘度が $50 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

また、放射線硬化型樹脂接着剤としては、硬化後の硬度が鉛筆硬度（JISK 5400）でH以下となるものが好ましい。このような放射線硬化型樹脂接着剤を用いることにより、接着剤の硬化収縮に伴う光透過性保護シートの反りや歪みを低減することができる。

光透過性保護層は、本発明の光透過性保護シートを、接着剤層を介して光学記録層に貼り合わせることによって形成された層である。

光透過性保護層の厚さは、特に限定はされないが、通常、接着剤層と合わせて100 μ m程度である。

<光透過性保護シート>

以下、本発明の光透過性保護シートについて説明する。

本発明の光透過性保護シートは、放射線硬化塗料をシート状に硬化させたものである。ここで、本発明における「放射線」とは、紫外線あるいは電子線を意味する。

放射線硬化塗料としては、塗工し、フィルム化する際の厚さ精度を保証する点で、重合性オリゴマーおよび重合性モノマーを含有するものが好ましい。

重合性オリゴマーとしては、例えば、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、アクリル樹脂アクリレート等のアクリル系オリゴマー；アリルエーテル系オリゴマー、ビニルエーテル系オリゴマー、アリルウレタン系オリゴマーなどが挙げられる。

これら重合性オリゴマーの中でも、高分子量イソシアネートと、ヒドロキシル基を有するアクリレートからなるウレタンアクリレートオリゴマーが、硬化収縮性が少ない点で好ましい。高分子量イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネートなどの脂肪族、脂環族イソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシル基を有するアクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレートなどが挙げられる。ウレタンアクリレートオリゴマーの質量平均分子量は、通常、400～7000程度が好ましい。

また、他の好ましいアクリル系オリゴマーとしては、アクリル樹脂アクリレートを挙げることができる。アクリル樹脂アクリレートとは、ポリメチルメタクリレートを主成分とするアクリル共重合樹脂中に、あらかじめカルボキシル基、エポキシ基、ヒドロキシル基などの官能基を持つ（メタ）アクリレートモノマーを

共重合せしめ、各々の官能基に対応して付加反応する官能基を持つアクリレート系モノマーと付加反応させて二重結合が導入されたものである。

重合性モノマーとしては、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソオクチルアクリレート等の単官能アクリレート；1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の2官能アクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能アクリレートなどが挙げられる。

放射線硬化塗料が、紫外線により硬化される紫外線硬化塗料の場合は、光重合開始剤等が含まれる。放射線硬化塗料が、電子線により硬化される電子線硬化塗料の場合は、光重合開始剤は不要である。

放射線硬化塗料は、残留溶剤の問題が発生しない点で、無溶剤型の放射線硬化塗料であることが好ましい。なお、放射線硬化塗料は、残留溶剤の問題が発生しない程度の微量の溶剤を含有していても構わない。

放射線硬化塗料の具体例としては、脂肪族イソシアネートを用いた脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーと重合性モノマーとを含む無溶剤型の放射線硬化塗料である、ダイセルUCB社製「KRM7818」、「KRM7842」、「KRM7946」；2官能ウレタンアクリレートオリゴマーと多官能アクリレートとを含む無溶剤型の放射線硬化塗料である、昭和インク工業所社製「CTO2Hクリアー」、「CTO2aGクリアー」等を挙げることができる。

本発明の光透過性保護シートは、接着剤層との接着性をよくするために、片面（接着剤層側）にプライマー層を有することが好ましい。このプライマー層としては、放射線硬化塗料との密着性の点で、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料の乾燥塗膜が好ましい。

重合性オリゴマーを含有する溶剤型塗料としては、アクリル系オリゴマーを含む放射線硬化型樹脂が挙げられ、これの好ましい具体例としては、昭和インク工業所製「CSEB5メジウム」（ウレタンアクリレートオリゴマー）、「CSEB12メジウム」（アクリル樹脂アクリレート系オリゴマー）が挙げられる。

アクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料の具体例としては、昭和イン

ク工業所製「MKAメジウム」「CSEB2メジウム」「CSEB10メジウム」などが挙げられる。

これら溶剤型塗料は、単独で用いてもよく、重合性オリゴマーを含有する溶剤型塗料とアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料とを混合して用いてもよい。

本発明の光透過性保護シートの厚さは、特に限定はされないが、通常、接着剤層を介して光学記録層に貼り合わせた際に、接着剤層と合わせて100 μ m程度となるように設定される。光学記録媒体用の光透過性保護シートには、高度な厚さ精度が要求される。光学記録媒体用の光透過性保護シートの厚さ精度は、好ましくは $\pm 2\%$ 以下であり、より好ましくは $\pm 1\%$ 以下である。

本発明の光透過性保護シートの複屈折は、入出力される信号情報の信頼性の高さの点で、できるだけ小さい方が好ましい。具体的には、本発明の光透過性保護シートの複屈折は、10nm以下が好ましく、2nm以下がより好ましい。

また、本発明の光透過性保護シートの硬度は、使用上の傷防止や汚染防止の点で、鉛筆硬度(JIS K 5400)でB以上が好ましい。

<光透過性保護シートの製造方法>

本発明の光透過性保護シートは、例えば、以下のようにして製造される。

まず、一定方向に移動するエンドレスベルト状の剥離基材の表面に、放射線硬化塗料を連続的に塗布して塗膜を形成する(塗膜形成工程)。ついで、塗膜に放射線を照射し、塗膜を硬化させる(硬化工程)。塗膜の硬化後、剥離基材から硬化塗膜を剥離して巻き取り、連続的に光透過性保護シートを得る(剥離工程)。

また、光透過性保護シートがプライマー層を有する場合は、例えば、以下のようにして製造される。

まず、一定方向に移動するエンドレスベルト状の剥離基材の表面に、重合性オリゴマーおよび/またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料を連続的に塗布し、塗膜を乾燥させてプライマー層を形成する(プライマー層形成工程)。ついで、プライマー層上に、放射線硬化塗料を連続的に塗布して塗膜を形成する(塗膜形成工程)。ついで、塗膜に放射線を照射し、塗膜を硬化させる(硬化工程)。塗膜の硬化後、剥離基材から硬化塗膜を剥離して巻き取り、連続的に

光透過性保護シートを得る（剥離工程）。

ここで、剥離基材としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の剥離フィルム、ステンレスペルトなどを用いることができる。

剥離基材への塗料の塗布方法としては、ダイコート法、ナイフコート法、グラビアコート法などを採用することができる。中でも、得られる光透過性保護シートの寸法精度が良好な点で、ダイコート法が好ましい。このダイコート法に用いられるダイコーターとしては、東芝機械社製「超精密塗工ダイコーター」、康井精機社製「スロットダイコーター」、東レエンジニアリング社製「スリットダイコーター」、ムサシノキカイ社製「ダイコーター」等が挙げられる。

放射線硬化塗料の硬化方法としては、電子線硬化が好ましい。電子線硬化を用いることにより、放射線硬化塗料に光重合開始剤等の添加剤の添加を省略できるので、添加剤の分解物による透明性の低下がない。また、電子線の持つエネルギーの大きさから生産性を向上できる。

<光学記録媒体の製造方法>

次に、本発明の光学記録媒体の製造方法について説明する。

まず、射出成形によりリング状の基板を成形する。この基板の凹凸面に、スパッタリング法等によりアルミニウム、銀、金などの反射膜や有機あるいは無機の相変化型薄膜などを堆積させ、光学記録層を形成する（光学記録層形成工程）。ついで、光学記録層上に放射線硬化樹脂系接着剤を供給する（接着剤供給工程）。ついで、本発明の光透過性保護シートをリング状にカットしたものを、接着剤の上に重ね、光透過性保護シートと光学記録層との間に接着剤を行き渡らせる。ついで、放射線を照射して接着剤を硬化させて接着剤層を形成させ、光透過性保護シートと光学記録層とが貼り合わされた光学記録媒体を得る（貼合工程）。

また、放射線硬化樹脂系接着剤の代わりに透明アクリル系樹脂粘着剤を用いる場合には、以下のようにして光学記録媒体は製造される。

基板の少なくとも片面に光学記録層を形成した後（光学記録層形成工程）、光学記録層上に、透明アクリル系樹脂粘着剤からなる両面粘着シートを配置し、さらにこの上に、本発明の光透過性保護シートを配置して、両面粘着シートを介して光学記録層に貼り合わせる（貼合工程）。もしくは、基板の少なくとも片面に

光学記録層を形成した後（光学記録層形成工程）、透明アクリル系樹脂粘着剤からなる両面粘着テープがラミネートされた本発明の光透過性保護シートを、光学記録層上に配置して、両面粘着テープを介して光学記録層に貼り合わせる（貼合工程）。

以上説明した本発明の光透過性保護シートにあつては、放射線硬化塗料をシート状に硬化させたものであるので、スピコートで得られる塗膜や、押出法、カレンダー法で製造したシートに比べ、厚さ精度がよく、複屈折が小さい。また、放射線硬化塗料からなる光透過性保護シートであるので、従来の溶剤を多量に含んだ熱可塑性樹脂から流延法で作製した光透過性保護シートに比べ、残留溶剤や気泡の問題もなく、透明性や寸法安定性に優れる。

また、本発明の光学記録媒体にあつては、光透過性保護層が、本発明の光透過性保護シートを、接着剤層を介して光学記録層に貼り合わせた層であるので、光学特性に優れ、大容量化が可能である。また、残留溶剤による光学記録層への影響もない。

このような光学記録媒体は、光透過性保護膜を通して光学記録層のグルーブ部にレーザー波長405nmの青紫色レーザーを照射し、反射光を読み取る方式の光学記録媒体に好適であり、高開口率化を達成できるものである。

また、本発明の光透過性保護シートの製造方法にあつては、剥離基材の表面に塗布された放射線硬化塗料の塗膜を放射線の照射によって硬化させて光透過性保護シートとしているので、従来の溶剤を多量に含んだ熱可塑性樹脂を用いた流延法に比べ、光透過性保護シートを低コストで生産性よく製造可能である。

また、本発明の光学記録媒体の製造方法にあつては、放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、光学記録層に貼り合わせているので、光学記録媒体を低コストで生産性よく製造可能である。

実施例

本実施例における各物性の測定は、以下のように行った。

（光透過性保護シートの厚さ）

アンリツ社製の連続フィルム厚み測定器「K306C」を用いて測定した。

測定試料としては、フィルム長さ方向 3 m を 5 点と、フィルム幅方向全幅 5 点をそれぞれ幅 5 cm の帯状に切断したものをを用いた。

(複屈折)

光透過性保護シートの複屈折は、新王子製紙株式会社製の長尺フィルム用複屈折計 (Optical Birefringence Analyzer) 「KOBRA-21SDH」を用いて測定した。

[実施例 1]

平滑な PET フィルムからなる剥離フィルムに、無溶剤の放射線硬化塗料 (ダイセル UCB 社製「KRM7818」、ウレタンアクリレート系) をダイコート法により塗布し、次いで、塗布された放射線硬化塗料上より、窒素ガス雰囲気中、吸収線量 7 Mrad、通過速度 50 m/分の条件で電子線を照射し、放射線硬化塗料を硬化させて透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離した光透過性保護シートは、厚さが $95 \mu\text{m} \pm 0.9 \mu\text{m}$ の範囲内であり、測定波長 590 nm での複屈折は 1.37 nm であった。

次に、射出成形によりポリカーボネート樹脂製の厚さ 1.1 mm 程度のディスク基板を製造し、その基板上に、スパッタリング法によりアルミニウム反射膜と有機系色素のコーティング薄膜からなる光学記録層を形成した。ディスク基板を回転させながら、液状の紫外線硬化樹脂接着剤 (ナガセケムテックス社製) を光学記録層上に供給し、上記光透過性保護シートをリング状に切断したものをこの上に重ね合わせた。この状態で、ディスク基板を高速回転させて遠心力で接着剤を光透過性保護シートと光学記録層との間に均一にいきわたらせて余分な接着剤を振り切り、紫外線を照射して接着剤を硬化させ厚さ $5.0 \mu\text{m}$ の接着剤層を形成して光学記録媒体を作製した。

[実施例 2]

平滑な PET フィルムからなる剥離フィルムに、溶剤型のアクリルポリオール系樹脂 (昭和インク工業所製「MKAメジウム」、固形分 40 質量%) のプライマーをコーターで塗布、乾燥して厚さ $2 \mu\text{m}$ のプライマー層を形成した。次に、プライマー層上に無溶剤の放射線硬化塗料 (ダイセル UCB 社製「KRM7842」、ウレタンアクリレート系) をダイコート法により塗布し、次いで、塗布さ

れた放射線硬化塗料上より、窒素ガス雰囲気中、吸収線量 7 Mrad 、通過速度 50 m/分 の条件で電子線を照射し、放射線硬化塗料を硬化させて透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離したプライマー層付き光透過性保護シートは、厚さが $75 \mu\text{m} \pm 0.6 \mu\text{m}$ の範囲内であり、測定波長 590 nm での複屈折は 1.30 であった。

次に、射出成形によりポリカーボネート樹脂製の厚さ 1.1 mm 程度のディスク基板を製造し、その基板の上に、スパッタリング法によりアルミニウム反射膜、合金系相変化薄膜、誘電体保護膜からなる光学記録層を形成した。次に、ディスク基板の光学記録層上に、厚さ $25 \mu\text{m}$ の透明アクリル樹脂粘着剤を用いた両面粘着シート（日東電工社製）を介して、上記のプライマー層付き光透過性保護シートをリング状に切断したものを、プライマー層側を光学記録層にして重ね合わせた。この状態で光透過性保護シートを両面粘着シートを介して光学記録層に貼合し、光学記録媒体を作製した。

[実施例 3]

実施例 2 のプライマー層として、溶剤型のアクリルポリオール系樹脂（昭和インク工業所製「MKA メジウム」、固形分 40 質量\% ）と、溶剤型のウレタンアクリレートオリゴマー（昭和インク工業所製「CSEB 5 メジウム」、固形分 40 質量\% ）をそれぞれ同量混合したプライマーを用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてプライマー層付きの透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離したプライマー層付き光透過性保護シートは、厚さが $75 \mu\text{m} \pm 0.6 \mu\text{m}$ の範囲内であり、測定波長 590 nm での複屈折は 1.40 であった。

次に、実施例 2 と同様にして光学記録媒体を作製した。

[実施例 4]

実施例 2 のプライマー層として、溶剤型のアクリルポリオール系樹脂（昭和インク工業所製「MKA メジウム」、固形分 40 質量\% ）と、溶剤型のアクリル樹脂アクリレート系オリゴマー（昭和インク工業所製「CSEB 12 メジウム」、固形分 40 質量\% ）をそれぞれ同量混合したプライマーを用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてプライマー層付きの透明な光透過性保護シートを製造した。

剥離フィルムから分離したプライマー層付き光透過性保護シートは、厚さが $75 \mu\text{m} \pm 0.6 \mu\text{m}$ の範囲内であり、測定波長 590 nm での複屈折は 1.35 nm であった。

次に、実施例 2 と同様にして光学記録媒体を作製した。

[実施例 5]

実施例 2 のプライマー層として、溶剤型のアクリル樹脂アクリレート系オリゴマー（昭和インク工業所製「CSEB12メジウム」、固形分 40 質量%）を用い、無溶剤の放射線硬化塗料として（ダイセルUCB社製「KRM7846」、ウレタンアクリレート系）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてプライマー層（厚さ $2 \mu\text{m}$ ）付きの透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離したプライマー層付き光透過性保護シートは、厚さが $95 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ の範囲内であり、測定波長 590 nm での複屈折は 1.37 nm であった。

次に、実施例 1 と同様にして光学記録媒体を作製した。

[実施例 6]

平滑なPETフィルムからなる剥離フィルムに、無溶剤の放射線硬化塗料（昭和インク工業所社製「CTO2Hクリアー」、ウレタンアクリレートオリゴマー 70 質量%、多官能アクリレート系モノマー 30 質量%）をダイコート法により塗布し、次いで、塗布された放射線硬化塗料上より、窒素ガス雰囲気中、吸収線量 7 Mrad 、通過速度 50 m/分 の条件で電子線を照射し、放射線硬化塗料を硬化させて透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離した光透過性保護シートは、厚さは $75 \mu\text{m} \pm 0.4 \mu\text{m}$ 、測定波長 590 nm での複屈折は 1.0 nm 、鉛筆硬度（JIS K 5400）はHであった。

この光透過性保護シートに、粘着層の厚さが $25 \mu\text{m}$ の光学フィルム固定用透明両面テープ（日東電工社製、「CS-9611」）を、片面のセパレータフィルムを剥がしてラミネートした後、リング状に打ち抜き、粘着層付きの光透過性保護シートを得た。

次に、射出成形によりポリカーボネート樹脂製の厚さ 1.1 mm 程度のディスク基板を製造し、その基板上に、スパッタリング法によりアルミニウム反射膜、合金系相変化薄膜、誘電体保護膜からなる光学記録層を形成した。次に、ディス

ク基板の光学記録層上に、上記の粘着層付きの光透過性保護シートを、両面テープのもう一方のセパレータフィルムを剥がして減圧状態で貼り合わせて、光学記録媒体を得た。

〔実施例 7〕

実施例 6 の無溶剤の放射線硬化塗料として、「CTO2 a G クリアー」（昭和インク工業所社製、ウレタンアクリレートオリゴマー 80 質量%、多官能アクリレート系モノマー 20 質量%）を用いたこと以外は、実施例 6 と同様にして透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離した光透過性保護シートは、厚さは $75 \mu\text{m} \pm 0.4 \mu\text{m}$ 、測定波長 590nm での複屈折は 1.0nm 、鉛筆硬度（JIS K 5400）は H であった。

次に、実施例 6 と同様にして光学記録媒体を作製した。

〔実施例 8〕

平滑な PET フィルムからなる剥離フィルムに、溶剤型のアクリルポリオール系樹脂（昭和インク工業所製「KA メジウム 4 b」、固形分 40 質量%）のプライマーをコーターで塗布、乾燥して厚さ $2 \mu\text{m}$ のプライマー層を形成した。次に、プライマー層上に無溶剤の放射線硬化塗料（昭和インク工業所社製「CTO2 a G クリアー」、ウレタンアクリレートオリゴマー 80 質量%、多官能アクリレート系モノマー 20 質量%）をダイコート法により塗布し、次いで、塗布された放射線硬化塗料上より、窒素ガス雰囲気中、吸収線量 7Mrad 、通過速度 50m/分 の条件で電子線を照射し、放射線硬化塗料を硬化させて透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離した光透過性保護シートは、厚さは $75 \mu\text{m} \pm 0.4 \mu\text{m}$ 、測定波長 590nm での複屈折は 1.0nm 、放射線硬化塗料が硬化した側の鉛筆硬度（JIS K 5400）は H であった。

この光透過性保護シートに、粘着層の厚さが $25 \mu\text{m}$ の光学フィルム固定用透明両面テープ（日東電工社製、「CS-9611」）を、片面のセパレータフィルムを剥がしてラミネートした後、リング状に打ち抜き、粘着層付きの光透過性保護シートを得た。

次に、射出成形によりポリカーボネート樹脂製の厚さ 1.1mm 程度のディスク基板を製造し、その基板上に、スパッタリング法によりアルミニウム反射膜、

合金系相変化薄膜、誘電体保護膜からなる光学記録層を形成した。次に、ディスク基板の光学記録層上に、上記の粘着層付きの光透過性保護シートを、両面テープのもう一方のセパレータフィルムを剥がして減圧状態で貼り合わせて、光学記録媒体を得た。

〔実施例 9〕

実施例 8 のプライマー層として、溶剤型のアクリルポリオール系樹脂（昭和インク工業所製「KAメジウム 4 b」、固形分 40 質量%）と、溶剤型のウレタンアクリレートオリゴマー（昭和インク工業所製「CSEB 5 メジウム」、固形分 40 質量%）をそれぞれ同量混合したプライマーを用いたこと以外は、実施例 8 と同様にしてプライマー層付きの透明な光透過性保護シートを製造した。剥離フィルムから分離した光透過性保護シートは、厚さは $75 \mu\text{m} \pm 0.6 \mu\text{m}$ 、測定波長 590 nm での複屈折は 1.0 nm 、放射線硬化塗料が硬化した側の鉛筆硬度（JIS K 5400）は H であった。

次に、実施例 8 と同様にして光学記録媒体を作製した。

〔比較例 1〕

溶融押出法を用いてポリカーボネート樹脂製の平均厚さ $95 \mu\text{m}$ の透明シートを作製した。このシートの厚さは $95 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$ であり、複屈折は 140 nm であった。

産業上の利用可能性

本発明の光学記録媒体は、光透過性保護膜を通して光学記録層のグルーブ部にレーザー波長 405 nm の青紫色レーザーを照射し、反射光を読み取る次世代の光学記録媒体に好適であり、高開口率化を達成できるものである。

請 求 の 範 囲

1. 基板と、基板の少なくとも片面に形成された光学記録層と、光学記録層上に設けられた接着剤層と、接着剤層上に設けられた光透過性保護層とを有し、

前記光透過性保護層が、放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、接着剤層を介して光学記録層に貼り合わせることによって形成された層であることを特徴とする光学記録媒体。

2. 前記接着剤層が、透明アクリル系樹脂粘着剤または放射線硬化樹脂系接着剤からなる層であることを特徴とする請求項1に記載の光学記録媒体。

3. 前記光透過性保護シートが、接着剤層側にプライマー層を有することを特徴とする請求項1に記載の光学記録媒体。

4. 前記プライマー層が、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料の乾燥塗膜であることを特徴とする請求項3に記載の光学記録媒体。

5. 前記放射線硬化塗料が、重合性オリゴマーおよび重合性モノマーを含有することを特徴とする請求項1に記載の光学記録媒体。

6. 基板の少なくとも片面に光学記録層を形成する光学記録層形成工程と、
光学記録層上に接着剤を供給する接着剤供給工程と、
放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、接着剤の上に重ね、光学記録層に貼り合わせる貼合工程とを有することを特徴とする光学記録媒体の製造方法。

7. 基板の少なくとも片面に光学記録層を形成する光学記録層形成工程と、
放射線硬化塗料をシート状に硬化させた光透過性保護シートを、両面粘着シー

トを介して、光学記録層に貼り合わせる貼合工程とを有することを特徴とする光学記録媒体の製造方法。

8. 放射線硬化塗料をシート状に硬化させたものであることを特徴とする光透過性保護シート。

9. 片面に、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料の乾燥塗膜からなるプライマー層を有することを特徴とする請求項8記載の光透過性保護シート。

10. 剥離基材の表面に、放射線硬化塗料を塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程と、

塗膜に放射線を照射し、塗膜を硬化させて光透過性保護シートとする硬化工程と、

剥離基材から光透過性保護シートを剥離する剥離工程とを有することを特徴とする光透過性保護シートの製造方法。

11. 剥離基材の表面に、重合性オリゴマーおよび／またはアクリルポリオール系樹脂を含有する溶剤型塗料を塗布し、塗膜を乾燥させてプライマー層を形成するプライマー層形成工程と、

プライマー層上に、放射線硬化塗料を塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程と、

塗膜に放射線を照射し、塗膜を硬化させて光透過性保護シートとする硬化工程と、

剥離基材から光透過性保護シートを剥離する剥離工程とを有することを特徴とする光透過性保護シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G11B7/24, 7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G11B7/24, 7/26Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-74749 A (Sony Corp.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text; all drawings & EP 1187118 A2 & US 2002/75795 A1	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
Y A	JP 2001-43566 A (TDK Corp.), 16 February, 2001 (16.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
Y A	JP 2002-163838 A (TDK Corp.), 07 June, 2002 (07.06.02), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2003 (11.08.03)Date of mailing of the international search report
02 September, 2003 (02.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08772

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-92957 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 March, 2002 (29.03.02), Full text; all drawings (Family: none)	1,2,5-7,10 3,4,8,9,11
Y A	JP 2002-133731 A (Sony Corp.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1,2,5-7,10 3,4,8,9,11
Y A	JP 3-147834 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 June, 1991 (24.06.91), Full text; all drawings (Family: none)	1,2,5-7,10 3,4,8,9,11
X Y A	JP 2002-11739 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text; all drawings (Family: none)	8,10 1,2,5-7 3,4,9,11
X Y A	JP 2002-11741 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text; all drawings (Family: none)	8,10 1,2,5-7 3,4,9,11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-74749 A (ソニー株式会社) 2002.03.15 全文、全図 & EP 1187118 A2 & US 2002/75795 A1	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
Y A	JP 2001-43566 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.02.16 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
Y A	JP 2002-163838 A (ティーディーケイ株式会社) 2002.06.07 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.08.03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日下 善之

5D

3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 2002-92957 A (三井化学株式会社) 2002.03.29 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
Y A	J P 2002-133731 A (ソニー株式会社) 2002.05.10 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
Y A	J P 3-147834 A (富士写真フイルム株式会社) 1991.06.24 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10 3, 4, 8, 9, 11
X Y A	J P 2002-11739 A (三菱化学株式会社) 2002.01.15 全文、全図 (ファミリーなし)	8, 10 1, 2, 5-7 3, 4, 9, 11
X Y A	J P 2002-11741 A (三菱化学株式会社) 2002.01.15 全文、全図 (ファミリーなし)	8, 10 1, 2, 5-7 3, 4, 9, 11